Über die Struktur von Toluylenbraun G und die Bedeutung der hydrierenden Spaltung zur Aufklärung von Polyazofarbstoffen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ROLAND FISCHER
aus Budapest (Ungarn)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Über die Struktur von Toluylenbraun G und die Bedeutung der hydrierenden Spaltung zur Aufklärung von Polyazofarbstoffen

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der
philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

ROLAND FISCHER
aus Budapest (Ungarn)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., A. G.
1945

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *P. Ruggli* und Dr. *H. Erlenmeyer*.

Basel, den 27. Februar 1945.

Prof. Dr. *P. Huber*
Dekan.

Herrn *Roland Fischer* wurde von der philosophisch naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 27. Febr. 1945 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 27. Febr. 1945 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die Struktur von Toluylenbraun G und die Bedeutung der hydrierenden Spaltung zur Aufklärung von Polyazofarbstoffen

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVIII, Fasciculus Tertius und Fasciculus Sextus, 1945.

Über die Struktur von Toluylenbraun G.

Bei der Durchsicht der Formeln substantiver Azofarbstoffe fallen einige Strukturformeln mit unwahrscheinlichen Ringsystemen auf, die in verschiedene Lehr- und Handbücher übergegangen sind und einmal revidiert werden sollten. So dürfte den Formeln gewisser Stilbenfarbstoffe wie Sonnengelb und Mikadoorange[1]) nur der Wert einer Behelfsformel zukommen. Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit dem „Toluylenbraun G"[2]), dem nach seiner Darstellung aus tetrazotierter 2,6-Diamino-toluol-4-sulfosäure (I) und Kupplung mit einem Mol m-Phenylendiamin die Struktur II zugeschrieben wird. Diese Formel enthält einen heterocyclischen 10-Ring, der in der carbocyclischen Reihe zu den Ringen mit minimaler Bildungstendenz gehört und im vorliegenden Falle Teile von zwei Benzolringen und zwei cis-Azogruppierungen enthalten müsste. Carbocyclische 10-Ringe sind wohl durch Aufspaltung geeigneter Oktahydronaphtaline erhältlich[3]), auch sind sauerstoffhaltige m-Ringe ähnlicher

[1]) Farbstofftabellen von *G. Schultz*, 7. Auflage, Leipzig 1931, Nr. 703 und 706.
[2]) Farbstofftabellen Nr. 319.
[3]) *W. Hückel* und Mitarbeiter A. **474**, 127 (1929); B. **66**, 563 (1933).

Grösse aus Resorcin durch Angliederung beweglicher Polymethylenketten erhalten worden[1]); trotzdem ist die Formel II als äusserst unwahrscheinlich zu betrachten.

Das Problem der Kupplung einer Bis-diazoverbindung mit einer doppelt kupplungsfähigen Kupplungskomponente fällt in ein Gebiet, das wir allgemein als das „Problem der doppelten Zweiwertigkeit" bezeichnen möchten. Untersuchungen über die Einwirkung von Dihalogenverbindungen auf Diamine haben z. B. gezeigt, dass je nach der Kettenlänge und der Arbeitsmethode „normale" Ringe, grosse Ringe oder lange Ketten entstehen können. Normale Ringe (aus je 1 Mol beider Komponenten) bilden sich dann, wenn ein begünstigtes Ringsystem entstehen kann oder das „Verdünnungsprinzip"[2]) herangezogen wird. Beides ist bei der obigen Toluylenbraun-Synthese nicht der Fall.

Nach dem Patent[3]) giesst man 1 Mol Tetrazo-Verbindung (I) in die wässrige Lösung von 1 Mol m-Phenylendiamin-sulfat, worauf sofort ein braunschwarzes „Zwischenprodukt" ausfällt, dessen Bildung nach 4 Stunden beendet ist. Es wandelt sich in zwei Tagen, eventuell nach Zusatz von Natriumacetat, in den definitiven Farbstoff um, der zunächst als Farbsäure isoliert oder direkt als Natriumsalz ausgesalzen wird.

Nach dieser Beschreibung dürfte die erste Kupplung sofort eintreten, die zweite Diazogruppe aber in Anbetracht der geringen Bildungstendenz des 10-Rings in eine andere Molekel Phenylen-diamin eingreifen, zumal dieses am Anfang im Überschuss vorhanden ist. So kommt eher eine kettenförmige Kupplung im Sinne der Formel III in Frage.

Die oft zur Strukturbestimmung von Azofarbstoffen herangezogene reduktive Spaltung ergibt bei allen in Betracht kommenden Formeln dieselben Spaltprodukte. Eine Molekulargewichtsbestimmung hat bei diesen Ionen-Kolloiden wenig Aussicht auf Erfolg. Unsere Diffusionsversuche in 2-proz. Gelatinegallerte ergaben die typische langsame Wanderung kolloider Farbstoffteilchen, wie sie bei substantiven Polyazofarbstoffen selbstverständlich ist, aber bei einem einfachen Disazofarbstoff (II) ohne Benzidinkomponente nach unseren früheren Untersuchungen[4]) kaum zu erwarten ist.

Zur Aufklärung des Sachverhalts war es erwünscht, kettenförmige Azofarbstoffe des Typus III oder definierte Teilstücke davon aufzubauen. Um auf sicherem Wege ein Monoazo-Teilstück darzu-

[1]) *A. Lüttringhaus* und *K. Ziegler*, A. **528**, 155 (1937); *A. Lüttringhaus*, A. **528**, 181 (1937).

[2]) A. **392**, 92 (1912); **399**, 174 (1913); **412**, 1 (1917); **504**, 99 (1933); Zusammenfassung bei *E. Müller*, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Berlin 1940, S. 20.

[3]) D.R.P. 65 863 der Firma *K. Oehler* in Offenbach, Frdl. **3**, 740.

[4]) Vgl. z. B. *P. Ruggli* und *A. Zimmermann*, Helv. **14**, 134 (1931).

stellen, haben wir die Toluylen-2,6-diamin-4-sulfosäure zunächst einseitig acetyliert, diese Mono-acetylverbindung (IV) an der freien Aminogruppe diazotiert (V) und mit einer Molekel m-Phenylendiamin zum ziegelroten Monoazofarbstoff VI gekuppelt, der durch Verseifung den braunen Farbstoff VII ergab. Obwohl dieser als „offenes Toluylenbraun" bezeichnet werden kann, ist er als Monoazofarbstoff begreiflicherweise nicht substantiv, sondern hat den Charakter eines sauren Wollfarbstoffs (ebenso wie VI). Der Farbstoff wird erst substantiv, wenn man ihn durch Anbau eines weiteren Teilstücks (Phenylendiamin) zum Disazofarbstoff VIII verlängert.

Letzterer (VIII) wird dargestellt, indem man die Tetrazoverbindung der Toluylendiamin-sulfosäure (I) auf zwei Mol m-Phenylendiamin einwirken lässt[1]). Farbstoff VIII färbt bereits Baumwolle an, hat aber noch nicht die Substantivität des Toluylenbrauns.

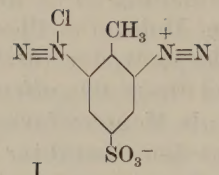
Weiterhin wurde aus diazotierter Monoacetyl-toluylendiaminsulfosäure (V) durch Kupplung mit dem Farbstoff VII der Monoacetyldisazofarbstoff IX dargestellt. Wird dieser mit salpetriger Säure umgesetzt, so kann nur die eine freie Aminogruppe (rechts) diazotiert werden, da die andern Aminogruppen wegen ihrer o-Stellung zu einer Azogruppe nicht auf dem normalen Wege diazotierbar sind. Kuppelt man nun Diazo-IX mit einem Mol des Farbstoffs VIII, so entsteht nach Verseifung der Acetylgruppe der Pentakis-azofarbstoff X.

Wahrscheinlich treten bei der technischen Synthese von Toluylenbraun G kettenförmige Verbindungen auf, ähnlich denjenigen, die wir hier durch Einschaltung der Acetylgruppe stufenweise aufgebaut haben. Gehen wir von der Feststellung aus, dass die einlaufende Tetrazoverbindung zunächst überschüssiges Phenylendiamin vorfindet, so muss zunächst der Farbstoff VIII entstehen. In dem Masse, wie weitere Tetrazoverbindung (I) zufliesst, wird sich letztere mit den noch freien Kupplungsstellen des Farbstoffs VIII weiter verbinden, wodurch die Kette bis zu den Farbstoffen X oder XI weiterwächst.

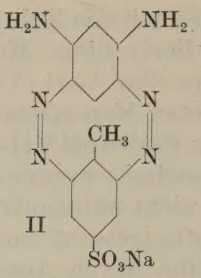
Ein Farbstoff des Typus III wurde durch Einwirkung von einem Mol Tetrazo-toluylendiamin-sulfosäure (I) auf ein Mol des Farbstoffs VIII dargestellt, um das Molverhältnis 1 : 1 der Grundkomponenten beizubehalten. Dann muss automatisch ein Kettenwachstum eintreten, das durch verschiedene Einflüsse einmal ein Ende finden kann, z. B. durch Ausscheidung aus der Lösung, Zersetzung einer Diazo-Endgruppe oder ihre Begegnung mit einer freien Kupplungsstelle.

Ergebnisse: Wir haben fünf Farbstoffe miteinander verglichen: 1. ein von uns nach Patentangaben dargestelltes Toluylenbraun, 2. ein technisches Produkt, 3. Farbstoff XI, 4. Farbstoff III und 5. Farbstoff X. Letzterer unterscheidet sich von III dadurch, dass er definierte Enden hat, da er aus Diazo-IX durch Kupplung mit einem Mol VIII und Abspaltung der Acetylgruppe entstanden ist.

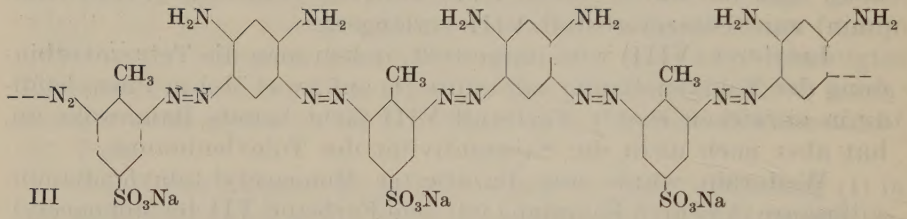
[1]) Frdl. **2**, 369.



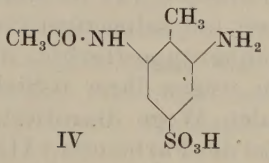
I



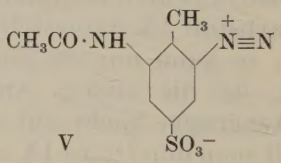
II



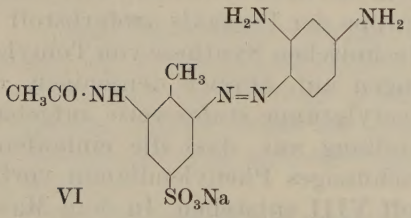
III



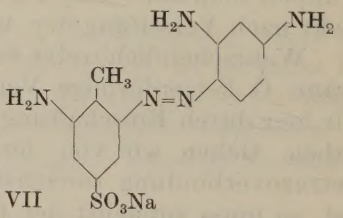
IV



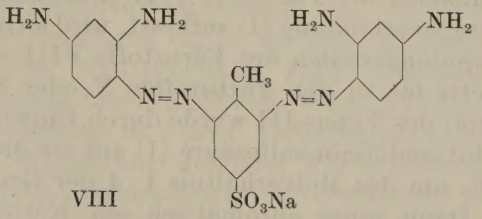
V



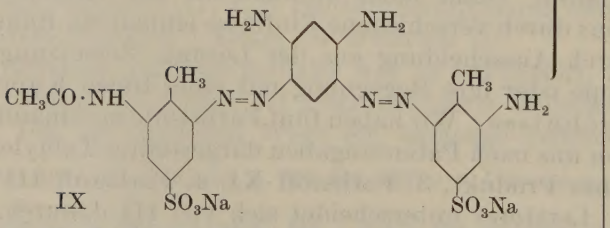
VI



VII



VIII



IX

X Tds·N_2·Phd·N_2·Tds·N_2·Phd·N_2·Tds·N_2·Phd

XI Phd·N_2·Tds·N_2Phd·N_2·Tds·N_2·Phd·N_2·Tds·N_2·Phd

(Phd = m-Phenylendiamin-Rest; Tds = Toluylendiaminsulfosäure-Rest)

Diese fünf Farbstoffe sind braune substantive Baumwollfarbstoffe, die sich in ihrer Ausfärbung, Lichtechtheit, Lösungsfarbe und Diffusionsgeschwindigkeit sehr ähnlich verhalten. Im Chromatogramm ist das Toluylenbraun namentlich dem Farbstoff III sehr ähnlich, so dass wir dem technischen Produkt eine analoge kettenförmige Struktur zuerteilen. Da wohl alle bisher untersuchten substantiven Farbstoffe polydispers sind, dürfte nicht nur der Aggregationsgrad der Kolloid-anionen, sondern auch die Kettenlänge nicht einheitlich sein. Die Molekulargrösse dürfte nach unserer Meinung in mässigen Grenzen bleiben (etwa wie X oder XI), zumal nach unseren Erfahrungen Farbstoffe mit „praktisch unendlich langer Kette" auch als Natriumsalze recht schwerlöslich sind und eine deutliche Farbvertiefung zeigen.

Der Direktion der Firma *J. R. Geigy A.G.* danken wir für die freundliche Überlassung von Toluylendiamin-sulfosäure.

Experimenteller Teil.

Toluylenbraun G.

Die technische Toluylen-2,6-diamin-4-sulfosäure[1]) war nach ihrem Stickstoffgehalt und nach ihrem Verbrauch an Natronlauge zur Neutralisation 73-proz. Sie wurde nach Vorschrift tetrazotiert und mit m-Phenylendiamin gekuppelt. Nach 24-stündigem Rühren wurde der Farbstoff weitere 24 Stunden stehen gelassen und auf 70° erwärmt, wobei keine Gasentwicklung eintrat. Die Farbsäure wurde gut ausgewaschen, drei Tage im Vakuum getrocknet und pulverisiert. Sie zeigte das Atomverhältnis N : S = 6 : 0,99; berechnet 6 : 1. Damit war der Zusammentritt beider Komponenten in äquimolekularem Verhältnis bestätigt.

Monoacetyl-2,6-diamino-toluol-4-sulfosäure (IV).

Anschliessend an ein Patent[2]) „über die Acetylverbindungen von Amidosulfonsäuren" wurden 5 g technische (73-proz.) Toluylen-diamin-sulfosäure in 50 cm³ Wasser suspensiert und mit 2-n. Natronlauge genau neutralisiert, wobei die Farbe von Orange nach Hellgelb übergeht. Nach Zusatz von 2,6 g reinstem Essigsäure-anhydrid wurde zwei Minuten heftig geschüttelt und die nun 35° warme Mischung auf dem Wasserbad unter weiterem Schütteln auf 50—60° erwärmt. Nach Erkalten gab man 3,90 cm³ 39-proz. Salzsäure zu, worauf im Eisschrank 5 g der Monoacetylverbindung krystallisierten. Nach zweimaligem Umlösen aus der 22-fachen Menge heissen Wassers war die Substanz frei von Chlorionen.

Die schneeweissen Krystallrosetten wurden zwischen Filtrierpapier abgepresst und im Exsikkator, dann auf dem Wasserbad getrocknet und analysiert.

3,290; 2,932 mg Subst. gaben 0,282; 0,256 cm³ N_2 (17°, 739 mm; 18°, 740 mm)
2,80 g Subst. verloren bei 120° 0,35 g H_2O

$C_9H_{12}O_4N_2S$, $2H_2O$	Ber. N 9,99	H_2O 12,8%
	Gef. „ 9,81; 9,97	„ 12,7%

Bei der Darstellung ist auf die Ausfällung mit der richtigen Säuremenge zu achten (unter den obigen Verhältnissen 2,5 Mol), da sonst die Ausbeute geringer ist.

Diazoverbindung (V). 3 g der Monoacetylverbindung (IV) werden in 10 cm³ Wasser suspendiert und mit Natronlauge neutralisiert, worauf man sie in eine Mischung

[1]) Darstellung und Eigenschaften: *W. Marckwald*, A. **274**, 350 (1893); *C. Bückel*, Z. Farben- u. Textilchemie **3**, 137 (1904).

[2]) D.R.P. 129000 der *Farbwerke Meister, Lucius u. Brüning*; Frdl. **6**, 215.

von 30 cm³ Eiswasser, 1,5 g Natriumnitrit und 6 cm³ konz. Salzsäure eingiesst. Nach einer Minute scheiden sich hellgelbe krystalline Flocken ab, die abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen werden. In trockenem Zustand verpuffen sie bei 92—95°; in wässriger Lösung beginnt die Stickstoffentwicklung oberhalb 40° und wird bei 80° lebhaft.

Eine Mono-diazotierung der Toluylendiamin-sulfosäure (ohne einseitige Acetylierung) gelingt nicht, da anscheinend Selbstkupplung zu einer Diazoaminoverbindung eintritt. Dies zeigt sich an der Gasentwicklung beim Trocknen in der Wärme.

Farbstoffe.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Farbstoffe wurden nach bekannten Regeln für die Diazotierung und Kupplung dargestellt. Über die Einzelheiten der Darstellung, Analysen und die Prüfung der Eigenschaften sei auf den experimentellen Teil der Diss. *Roland Fischer*, Basel, 1945 hingewiesen[1]). Die in einzelnen Fällen erforderliche Verseifung der Acetylgruppe wurde durch 6-stündiges Kochen mit 5-proz. Natronlauge durchgeführt, nachdem sich diese Methode bei der einfachen Acetyl-toluylendiamin-sulfosäure bewährt hatte. Die Darstellung des Farbstoffs III über I und VIII erfolgte in sodaalkalischer Lösung, um den Farbstoff VIII nicht in Suspension, sondern in Lösung zu haben.

Chromatographie.

Das zur Chromatographie verwendete Aluminiumoxyd *Merck* war nach unserer Laboratoriumsvorschrift[2]) aktiviert. Es wurden jeweils 2—3 cm³ einer 0,5-proz. Farbstofflösung auf eine 13 cm lange und 1,7 cm weite Röhre aufgegeben und nach Einsickern mit destilliertem Wasser entwickelt. Das selbst dargestellte Toluylenbraun zeigte oben eine 1 cm breite braune Schicht, 3 cm darunter eine minimale orange Schattierung, die beim Handelsprodukt deutlicher war. Genau übereinstimmend mit letzterem war das Chromatogramm von Farbstoff III. In Farbstoff XI bildeten die braune und die orange Schicht ein 5 cm langes zusammenhängendes Band. Das Chromatogramm von Farbstoff X deutete auf eine nennenswerte Uneinheitlichkeit hin, wie das bei Polyazofarbstoffen, die in mehreren aufeinanderfolgenden Operationen dargestellt sind, meist der Fall ist. Umso bemerkenswerter ist die relativ gute Einheitlichkeit der vorher genannten Farbstoffe.

---

[1]) Dort finden sich auch die Ausfärbungen, Echtheitsproben und Photographien der Diffusionsversuche.

[2]) *P. Ruggli* und *P. Jensen*, Helv. **18**, 627 (1935).

Über die reduktive Spaltung von m-Phenylendiamin-Disazofarbstoffen zu Derivaten des Tetra-aminobenzols.

Bei unserer Studie über die Struktur des Toluylenbrauns G[1]) war zur Ergänzung noch eine Prüfung erwünscht, ob die Kupplungsorte des m-Phenylendiamins (I) als gesichert betrachtet werden können. In diesem 1,3-Diamin kommen prinzipiell die Stellen 2, 4 und 6 als Kupplungsorte in Betracht, wobei die letzteren beiden Stellen als bevorzugt gelten. Dass die 4-Stellung als erster Kupplungsort (II) unter allen Bedingungen feststeht, haben wir durch Einwirkung von einer Molekel Diazo-p-bromanilin bestätigt, wobei in mineralsaurer, essigsaurer und ätzalkalischer Lösung dieselbe Farbbase, nämlich p-Brom-chrysoidin und durch Acetylierung dasselbe Acetylderivat entstand.

Über die Kupplungsorte des 1,3-Phenylendiamins bei Einwirkung von zwei Mol Diazokomponente gehen die Angaben auseinander[2]). Im allgemeinen wird eine „symmetrische" 4,6-Kupplung (V) angenommen; in einzelnen Fällen konnte aber auch die „unsymmetrische" 4, 2-Kupplung[3]) (VI) belegt werden, wenn nämlich mit je einem Mol verschiedener Diazoverbindungen je nach der Reihenfolge der Ein-

[1]) Helv. **28**, 445 (1945).

[2]) *H. E. Fierz-David*, Künstliche organische Farbstoffe (Berlin 1926) S. 103, 194; *Fierz-Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5. Auflage (Wien 1943) S. 271—273; *R. Möhlau* und *H. Th. Bucherer*, Farbenchemisches Praktikum, 3. Auflage (Berlin 1926) S. 134; *A. Brunner*, Analyse der Azofarbstoffe (Berlin 1929) S. 25, 26.

[3]) Wir gebrauchen diese Reihenfolge der Zahlen, weil die 4-Stellung zuerst kuppelt.

wirkung verschiedenartige Farbstoffe entstehen. Auch bei Anwendung von zwei Mol derselben Diazokomponente (Diazo-anilin) wurde symmetrischer und unsymmetrischer Disazofarbstoff (Typus V und VI) beobachtet[1]). *M. P. Schmidt* und *A. Hagenböcker*[2]) fanden bei soda-alkalischer Kupplung mit zwei Mol Diazo-anilin neben 50% symmetrischem Disazofarbstoff (V) in der Mutterlauge noch eine grössere Menge des leichter löslichen unsymmetrischen Disazofarbstoffs (VI), so dass sie beide Arten der zweiten Kupplung als ungefähr gleich begünstigt ansahen. Sie betonen, „dass die Doppelkupplung des m-Phenylendiamins nicht einheitlich verläuft".

Da „die bekannten Spaltmethoden nicht zum Ziele führten", haben die genannten Autoren die Struktur der beiden isomeren Farbstoffe durch Überführung in das lineare bzw. angulare Diphenyl-benzbitriazol (III bzw. IV) bewiesen, doch waren die Ausbeuten an diesen Triazolen „im allgemeinen unbefriedigend".

Da solche Fragen der Isomerie für die wissenschaftliche und technische Bearbeitung der Azofarbstoffe eine erhebliche Bedeutung haben, erschien es uns wünschenswert, auf eine gute Ausbeute an Beweismaterial hinzuarbeiten. Die oben erwähnte Oxydation von o-Amino-azofarbstoffen zu Benz-triazolen (III, IV) gibt schlechte Ausbeute bzw. unreine Produkte. Wir sind daher zu der auch sonst gebräuchlichen reduktiven Spaltmethode zurückgekehrt, die wir seit einigen Jahren nur noch auf katalytischem Wege durchführen, nämlich durch Hydrierung in Gegenwart von *Raney*-Nickel[3]), und zwar bei präparativen Fällen am besten unter Hochdruck, womöglich bei Zimmertemperatur. Für wasserlösliche Farbstoffe verwenden wir eine ziemlich konz. wässrige Lösung oder gar Suspension (bis 10-proz.); in manchen Fällen erweist sich ein Zusatz von Dioxan als erwünscht. In beiden Fällen hat man den Vorteil, dass sich nach Abfiltrieren des Katalysators unverzüglich Acylierungen oder ähnliche Operationen anschliessen lassen.

Dass die reduktive Spaltung gerade bei Disazofarbstoffen mit m-Phenylen-diamin als Kupplungskomponente bisher wenig befriedigend verlief, hat seinen Grund in der Unbeständigkeit der entstehenden Tetra-aminobenzole. So ist das 1,3,4,6-Tetra-aminobenzol (VII) bisher nur auf anderm Wege als Hydrochlorid sowie in Form von Derivaten erhalten worden. *R. Nietzki*[4]) ging zuerst von der Nitrierung des Diacetyl-m-phenylendiamins (Bildung von VIII) aus;

---

[1]) *R. Möhlau* und *Th. Bucherer*, Farbenchemisches Praktikum, 3. Auflage (1926) S. 134, 135.

[2]) B. **54**, 2201 (1921).

[3]) Zur Reduktion von Azokörpern mit Wasserstoff und *Raney*-Nickel vgl. u. a. *W. F. Whitmore* und *A. J. Revukas*, Am. Soc. **62**, 1687 (1940); C. **1940**, II. 3176.

[4]) B. **20**, 2114 (1887).

besser geeignet war seine spätere Methode[1]), wonach 1,3-Dichlor-4,6-dinitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt und das erhaltene Dinitro-diamin (IX) nach *R. Nietzki* und *E. Hagenbach*[2]) mit salzsaurem Zinn(II)-chlorid zum Tetramin (VII) reduziert wird. Das erhaltene Zinnkomplexsalz wurde durch mehrmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure in das zinnfreie Tetrahydrochlorid übergeführt, was nach unseren Versuchen nur mit grossen Verlusten möglich ist. Das Salz ist wenig haltbar, noch weniger das freie Tetramin (VII), das sich äusserst leicht — präparativ am besten mit Eisen(III)-chlorid — in das 2, 5-Diamino-chinon-diimin verwandelt. Später[3]) wurde das Tetramin (VII) als Tetra-acetylderivat sowie in Form von Chinoxalinen[4]) stabilisiert.

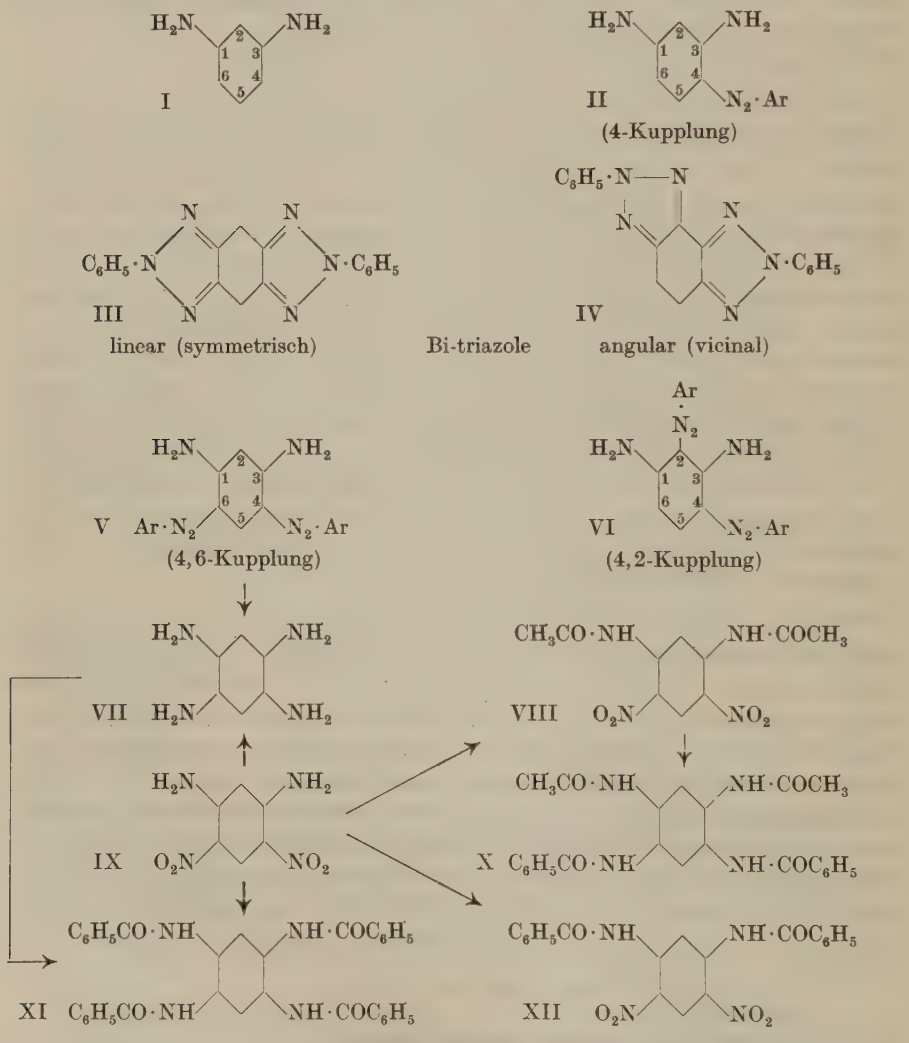
Wir haben diese Arbeiten wiederholt und in einigen Punkten vervollständigt. So lässt sich 1,3,4,6-Tetra-aminobenzol (VII) heute bequemer durch katalytische Hydrierung des 4,6-Dinitro-m-phenylendiamins (IX) mit *Raney*-Nickel in Essigester erhalten und sofort als Hydrochlorid fällen oder in die Tetra-acetylverbindung überführen. Bei diesem Anlass wurden noch das 4,6-Dinitro-1,3-diacetamino-benzol (VIII) und daraus durch Hydrierung und Benzoylierung das 1,3-Di-acetamino-4,6-di-benzoylamino-benzol (X) dargestellt. Das 4,6-Dinitro-1,3-di-benzoylamino-benzol (XII) wurde ebenfalls hydriert, gab aber bei der anschliessenden Benzoylierung ein noch nicht sichergestelltes Tri-benzoylderivat, vielleicht XIII oder XIV. Die Per-benzoylierung verläuft also nicht immer so glatt, wie man nach der Literatur vermuten könnte[5]). Wohl aber gelang die Reaktion glatt, wenn man 4,6-Dinitro-m-phenylendiamin (IX) in wässriger Suspension hydrierte und die Reduktionslösung in der unten beschriebenen Weise benzoylierte.

Das 1,3,4,6-Tetra-benzoylamino-benzol (XI) ist viel leichter zu erhalten, wenn man von einem wasserlöslichen Disazofarbstoff entsprechender Konstitution ausgeht. Wir wählten hierzu das Kupplungsprodukt aus 2 Mol Diazo-sulfanilsäure mit 1 Mol m-Phenylendiamin (Typus V), wobei anfangs mineralsaure, dann sodaalkalische und schliesslich ätzalkalische Reaktion vorlag. Der Farbstoff zeigte im Chromatogramm keinen Hinweis auf zwei Isomere, sondern gab unter der dunkel rotbraunen Hauptzone nur eine geringfügige gelbe Zone von Monoazofarbstoff (Sulfochrysoidin, Typus II). Der Disazofarbstoff (V) liess sich in 10-proz. wässriger Lösung bzw. Suspension unter 90 Atm. bei Zimmertemperatur glatt hydrieren. Da

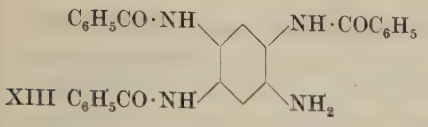
---

[1]) *R. Nietzki* und *A. Schedler*, B. **30**, 1667 (1897).
[2]) B. **20**, 333 (1887).
[3]) *R. Nietzki* und *E. Müller*, B. **22**, 440 (1889).
[4]) Vgl. auch *A. Heckendorn*, Helv. **12**, 50 (1929).
[5]) Vgl. *A. Brunner*, Analyse der Azofarbstoffe, S. 28 (Berlin 1929).

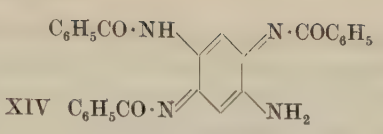
die entstehende fast wasserhelle Lösung des Tetramins (VII) durch Alkalizusatz noch empfindlicher wird, wurde sie durch Rühren mit Benzoylchlorid und erst nachträglichem Zusatz von Natronlauge tief unter die Oberfläche total benzoyliert und mit 85% Ausbeute das 1,3,4,6-Tetra-benzoylamino-benzol (XI) erhalten. Dieses hat die Eigenschaften einer Säure und wird als (analysiertes) farbloses Di-natriumsalz[1]) erhalten, aus dem man mit verdünnter Salzsäure das freie Tetra-benzoylamino-benzol (XI) vom Smp. 366—367° (anschliessend Verkohlung) in weissen Kryställchen gewinnt.



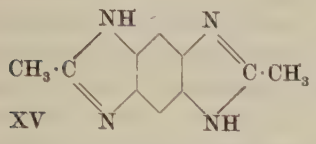
[1]) Dieses kann mit konz. Natronlauge ein höheres gelbes Natriumsalz bilden, das mit genügend Alkohol wieder ins Di-natriumsalz übergeht.



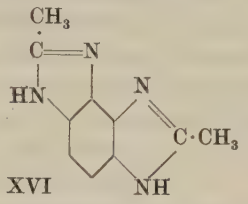
XIII



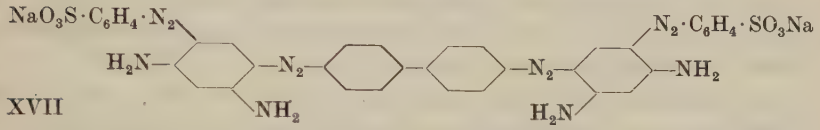
XIV



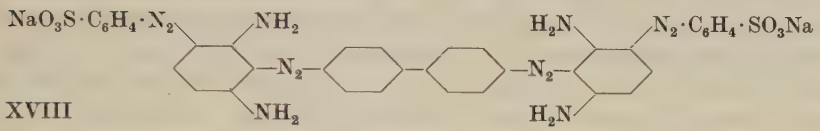
XV



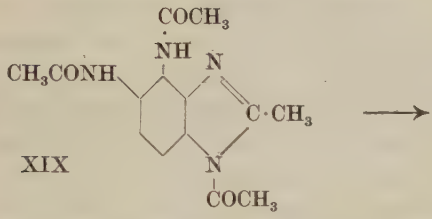
XVI



XVII



XVIII



XIX XX

Diese Darstellung ist bequem und ergiebig; sie erfordert nur reichlich Chinolin zum Umkrystallisieren der schwerlöslichen Substanz. Dieselbe wurde durch die Mischprobe mit einem Produkt, das nach dem oben erwähnten Verfahren aus 4,6-Dinitro-m-phenylendiamin (IX) durch Hydrierung und Benzoylierung erhalten war, identifiziert. Damit ist die 4,6-Kupplung des m-Phenylendiamins in unserem Farbstoff V durch Isolierung eines mit hoher Ausbeute erhaltenen Spaltproduktes bewiesen und zugleich eine ergiebige Quelle zur Darstellung von Derivaten des 1,3,4,6- (= 1,2,4,5-)Tetra-aminobenzols (VII) erschlossen.

Da der Schmelzpunkt des Tetra-benzoylamino-benzols (XI) für Identifizierungen etwas hoch ist, haben wir Verseifungen dieser Substanz ausgeführt. Für eine alkalische Verseifung ist die Prognose schlecht[1]). Da mit Alkali wenig definierte Körper entstehen, wurde die saure Verseifung untersucht. Tagelanges Kochen mit konz. Salzsäure und Eisessig greift die Substanz kaum an. Nur konz. Schwefel-

[1]) Vgl. hierzu die Notiz von *R. Nietzki* und *E. Müller*, B. **22**, 441 (1889).

säure löst den Körper bei 50° auf; die erhaltenen Substanzen zeigten aber gegen alle Erwartung keinen höheren, sondern vielmehr einen niederen Stickstoffgehalt; dies deutet nicht auf eine gewöhnliche Verseifung, sondern eher auf eine hydrolytische Abspaltung ganzer Benzoylaminogruppen hin.

Um das bei der Farbstoff-Hydrierung erhaltene Tetramin (VII) noch auf andere Art zu identifizieren, haben wir bei weiteren Versuchen die klare Hydrierlösung in Essigsäure-anhydrid eingetragen, und den entstandenen Niederschlag mit Salzsäure gekocht, und so das lineare Dimethyl-bis-imidazolo-benzol (XV) erhalten[1]). Diese Substanz ist von mehreren Autoren auf sicherem Wege erhalten und von dem gleichfalls bekannten, niedriger schmelzenden angularen Isomeren (XVI) leicht zu unterscheiden.

Zum Schluss haben wir noch zwei weitere Fälle untersucht. 1. Wir haben den Farbstoff aus 2 Mol Diazo-anilin und 1 Mol m-Phenylendiamin, bei dem *Schmidt* und *Hagenböcker* zwei Isomere fanden, nicht nach dem alten Verfahren von *P. Griess*[2]) in alkoholischer Lösung, sondern nach den heute üblichen Methoden in wässriger Lösung dargestellt und gefunden, dass er in diesem Falle in guter Ausbeute entsteht und chromatographisch einheitlich ist.

2. Angeregt durch einen Isomeriefall[3]), bei dem der Kupplungsort von der Reihenfolge der Operationen abhängt, haben wir zwei isomere Farbstoffe hergestellt, die beide dem Grundtypus entsprechen:

Sulfanilsäure → m-Phenylendiamin ← Benzidin → m-Phenylendiamin ← Sulfanilsäure

Bei Farbstoff A (XVII) wurde Tetrazo-benzidin mit 2 Mol Phenylendiamin gekuppelt, worauf man nachträglich 2 Mol Diazosulfanilsäure einwirken liess. Bei Farbstoff B (XVIII) wurde Diazosulfanilsäure mit Phenylendiamin zu „Sulfo-chrysoidin" gekuppelt, worauf man auf 2 Mol dieses Farbstoffs 1 Mol Tetrazo-benzidin einwirken liess. Farbstoff A ist dunkelbraun und bildet im Chromatogramm eine festhaftende, schwer eluierbare Schicht, während Farbstoff B rot ist und die Säule rasch passiert. Hieraus geht hervor, dass solche Isomere mit offenbar verschiedenem Kupplungsort chromatographisch gut trennbar sind. A (XVII) ist substantiv, B (XVIII) nicht, was durch Ausfärbungen bestätigt wurde.

Wir konnten für Farbstoff A die 4,6-Kupplung (XVII) beweisen, da durch hydrierende Spaltung und nachfolgende Einwirkung von Essigsäure-anhydrid das lineare Dimethyl-bis-imidazolo-benzol (XV) entstand. Farbstoff B ergab nach hydrierender Spaltung und

[1]) Die Stellung der Wasserstoffatome und damit der Doppelbindungen in den Seitenkernen bleibt im Sinne einer Mesomerie unbestimmt.

[2]) B. **16**, 2028 (1883).

[3]) Beschrieben ist z. B. die Isomerie beim Dianilbraun 3 GN, *Fierz-Blangey*, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, Berlin, 5. Auflage 1943, S. 271—273.

Acetylierung zwar nicht das angulare Bis-imidazol (XVI), wohl aber das gleichfalls bekannte[1]) 1-Acetyl-2-methyl-4,5-di-acetamino-benzimidazol (XIX) und durch partielle Verseifung das 2-Methyl-4,5-di-acetamino-benzimidazol (XX), aus deren gesicherter Struktur hervorgeht, dass das vicinale 1,2,3,4-Tetra-aminobenzol vorgelegen hatte, mithin die Farbstoffkupplung in diesem Falle vicinal in 4,2-Stellung im Sinne der Formel XVIII erfolgt war. Unsere Interpretation ist also etwas abweichend von dem in der Literatur beschriebenen ähnlichen Falle des Dianilbrauns 3 GN, wo beiden Isomeren eine vicinale Kupplung, wenn auch in verschiedenem Sinne, zugeschrieben wird. Von experimentellem Interesse ist übrigens, dass man die Benzidinfarbstoffe des Typus XVIII fraktioniert spalten kann. Hydriert man in wässriger Lösung, so zerfallen sie in Sulfanilsäure und den unlöslichen Disazofarbstoff Benzidin → 2 m-Phenylendiamin. Hydriert man in wässrigem Dioxan, so verläuft die Spaltung vollständig. Wir gedenken mit der oben beschriebenen Methodik noch einige weitere Fälle von Farbstoff-Isomerie zu untersuchen. Auch dürfte sich die fraktionierte Spaltung bei der Strukturaufklärung in manchen Fällen als nützlich erweisen.

Experimenteller Teil.

Diacetyl-m-phenylendiamin.

Abweichend von der Methode *G. A. Barbaglia*[2]) versetzt man 1 Mol m-Phenylendiamin mit 2,25 Mol Essigsäure-anhydrid. Wenn die starke Erwärmung vorüber ist, setzt man Wasser zu und erhält quantitativ das Diacetylderivat vom Smp. 191°. Das oftmalige Umkrystallisieren fällt dann weg. Ähnlich scheinen *N. Waljaschko* und *M. Bottina*[3]) gearbeitet zu haben.

4,6-Dinitro-m-phenylendiamin (IX).

Das erforderliche 1,3-Dichlorbenzol wurde aus m-Chloranilin nach *Sandmeyer* dargestellt, ist aber auch nach *Hodgson* und *Walker*[4]) direkt aus m-Phenylendiamin zugänglich. Nach erfolgter Dinitrierung erfolgte der Ersatz der Chloratome durch Aminogruppen nach *R. Nietzki* und *A. Schedler*[5]). Das Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 150° muss 8 Stunden lang erfolgen, da sonst beträchtliche Mengen Chlor-amino-dinitrobenzol entstehen. Grössere Ansätze, z. B. mit 10 g Dinitro-dichlorbenzol werden zweckmässig im Autoklaven dargestellt.

Die Reduktion zum Tetra-amin VII wurde anfangs mit Zinn(II)-chlorid, später viel besser durch katalytische Hydrierung mit *Raney*-Nickel in Essigester durchgeführt. Die anschliessende Fällung mit Chlorwasserstoff gab das Tetra-hydrochlorid und durch dessen Acetylierung das bekannte Tetra-acetylderivat; seidige Nädelchen vom Smp. 284—285° aus Eisessig. Will man das Tetra-benzoylderivat (XI) erhalten, so muss man anders vorgehen, wie weiter unten beschrieben wird.

4,6-Dinitro-1,3-di-benzoylamino-benzol (XII).

Anfangs wurde versucht, das Dinitro-diamin (IX) in Pyridin durch Kochen mit Benzoylchlorid zu benzoylieren. Das entstehende gelbe Krystallpulver (Smp. 250°) war

[1]) Beide Körper wurden von *R. Nietzki* und *L. Schmidt* dargestellt, B. **22**, 1648 (1889).
[2]) B. **7**, 1257 (1874).
[3]) C. **1915**, II. 463.
[4]) Soc. **1935**, 530.
[5]) B. **30**, 1667 (1897).

aber nicht das gesuchte Produkt, sondern entsprach nach seiner Analyse der bisher unerklärten Formel $C_9H_{10}O_4N_4$, obwohl das einfache o-Nitranilin mit Benzoylchlorid und Tertiärbasen glatt benzoylierbar ist[1]). Zum Erfolg führte schliesslich blosses Kochen mit Benzoylchlorid ohne Pyridin, wie dies in der Reihe der Amino-anthrachinone üblich ist.

0,8 g 4,6-Dinitro-m-phenylendiamin (IX) werden mit 12 cm³ Benzoylchlorid am Steigrohr 10 Minuten gekocht, wobei die Substanz mit gelber Farbe in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das gewünschte Benzoylderivat (XII) in gelben Krystallen ab. Nach Absaugen und Waschen mit Alkohol wird das Produkt (1,7 g) aus 250 cm³ kochendem Eisessig umkrystallisiert; gelbe Nädelchen vom Smp. 247—248°.

3,465; 3,729 mg Subst. gaben 7,528; 8,108 mg CO_2 und 1,131; 1,184 mg H_2O
3, 373 mg Subst. gaben 0,405 cm³ N_2 (18°, 735 mm)

$C_{20}H_{14}O_6N_4$ Ber. C 59,11 H 3,44 N 13,79%
Gef. „ 59,25; 59,30 „ 3,65; 3,55 „ 13,66%

Erwähnt sei, dass auch die Reaktion des Dinitro-diamins (IX) mit Benzaldehyd grosse Störungen der Kondensationsfähigkeit durch die Nitrogruppen zeigt, wie dies ähnlich auch beim o-Nitranilin der Fall ist[2]). So wurde bei kurzem Kochen keine Reaktion erzielt; wurde das Dinitro-diamin (IX) 8 Stunden mit überschüssigem Benzaldehyd auf 160° erhitzt, so entstand ein aus Nitrobenzol-Alkohol-Gemisch umlösbarer amorpher Körper, der bis 360° nicht schmolz.

Die Hydrierung von 1 g Dinitro-di benzoylamino-benzol (XII) erfolgte mit *Raney*-Nickel in 30 cm³ Pyridin, worin die Substanz teils gelöst, teils suspendiert war; die Hydrierung war nach einer Stunde beendet. Nach Zusatz von 3 cm³ Benzoylchlorid (Selbsterwärmung und Farbumschlag nach Rot) und Stehen über Nacht liessen sich mit Wasser 0,8 g braunrotes Pulver ausspritzen, das aus kochendem Phenol umkrystallisiert nach Waschen mit Alkohol schöne hellgelbe mikroskopische Nädelchen von sehr hohem Zersetzungspunkt bildete. Die auch aus sehr viel Eisessig umkrystallisierbare Substanz stimmte gut auf die Formel $C_{27}H_{20}O_3N_4$, d. h. auf ein Tribenzoylderivat. Von den in Betracht gezogenen Formeln XIII und XIV würde die erstere mit der Nichthydrierbarkeit, die letztere mit der gelben Farbe harmonieren. Demnach sind beide Formeln noch fraglich. — Eine Acetylierung der pyridinischen Hydrierlösung gab ein ziegelrotes Pulver, das nicht mit dem weiter unten beschriebenen Diacetyl-dibenzoylderivat (X) identisch war.

4,6-Dinitro-1,3-di-acetamino-benzol (VIII).

Kocht man 4,6-Dinitro-m-phenylendiamin (IX) mit der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid 5 Minuten am Steigrohr, so scheiden sich beim Erkalten in quantitativer Ausbeute feine gelbe Nädelchen ab, die mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet werden; Smp. 247—248°. Der Schmelzpunkt ist also derselbe wie bei Substanz XII, doch geben beide bei der Mischprobe eine starke Schmelzpunktserniedrigung.

4,330 mg Subst. gaben 0,764 cm³ N_2 (20°, 739,5 mm)
$C_{10}H_{10}O_6N_4$ Ber. N 19,84 Gef. N 20,00%

4,6-Di-benzoylamino-1,3-di-acetamino-benzol (X).

1 g Dinitro-di-acetamino-benzol (VIII) konnte in 20 cm³ Pyridin suspendiert mit *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur in 50 Minuten hydriert werden. Das braune Filtrat, das beim Verdunsten einer Probe Krystalle ergab, wurde sofort mit Benzoylchlorid versetzt (Selbsterwärmung) und nach 12-stündigem Stehen der weisse krystalline Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Aus der 50-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert weisse mikroskopische Krystalle, die sich auch aus Chinolin umkrystallisieren lassen und bis 330° nicht schmelzen.

2,673 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N_2 (18°, 736 mm)
$C_{24}H_{22}O_4N_4$ Ber. N 13,02 Gef. N 13,07%

---

[1]) *F. Witt*, B. **45**, 2380 (1912).
[2]) *C. K. Ingold* und *H. A. Piggot*, Soc. **1922**, 2793.

Disazofarbstoff aus 2 Mol Sulfanilsäure und 1 Mol m-Phenylendiamin (V, Ar = $C_6H_4 \cdot SO_3Na$).

Der Farbstoff wurde aus reinsten Materialien dargestellt, wobei zunächst mineralsauer gekuppelt wurde. Dann wurde allmählich mit Sodalösung neutralisiert und schliesslich alkalisch gemacht. Nach insgesamt 48-stündigem Rühren und anschliessendem Erwärmen auf 70° wurde die violettschwarze Farbsäure gefällt und nach Lösen in Alkali heiss ausgesalzen. Reduktionsversuche mit Natriumdithionit oder Titantrichlorid erwiesen sich als ungünstig, wenigstens ergab die Benzoylierung nur geringe Ausbeute an nicht einheitlichen Produkten. Erfolgreich war hingegen die katalytische Hydrierung bei Zimmertemperatur unter Hochdruck.

1,3,4,6 (= 1,2,4,5)-Tetra-benzoylamino-benzol (XI).

a) Darstellung durch hydrierende Farbstoffspaltung. 40 g trockener Farbstoff V (Natriumsalz, 64-proz.) werden in den Glaseinsatz einer Hochdruckhydrierbombe gefüllt, mit 400 cm³ warmem Wasser übergossen und durch einstündiges Einstellen in kochendes Wasser grossenteils gelöst. Nach Erkalten versetzt man mit einem Teelöffel alkoholfeuchtem *Raney*-Nickel, setzt die Apparatur zusammen und schüttelt bei 90 Atm. Wasserstoffdruck fünf Stunden bei Zimmertemperatur. Nach Absaugen des Katalysators wird das fast wasserhelle Filtrat, das sich in 2 Minuten nicht nennenswert verfärbt, sofort auf 80 cm³ Benzoylchlorid gegossen, die in einem Stutzen mechanisch gerührt werden. Darauf gibt man durch einen Tropftrichter tief unter die Oberfläche auf einmal 20—30 cm³ 30-proz. Natronlauge hinzu und hält die Lösung durch weiteres Zutropfen nach Bedarf alkalisch. Nach etwa einer Stunde soll die Alkalität dauernd bestehen bleiben und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden sein.

Von Anfang an scheidet sich ein ockergelber Niederschlag ab, der nach Beendigung der Reaktion abgesaugt wird[1]). Er wird mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und wiederholt mit Alkohol ausgekocht, bis sich das Gewicht nicht mehr vermindert. Die verbleibenden 24,8 g rohes Natriumsalz des Tetra-benzoylamino-benzols werden zweimal mit je 120 cm³ Chinolin ausgekocht und das Ungelöste mit heissem Alkohol bis zur Entfernung des Chinolins gewaschen; Ausbeute etwa 20 g weisses, zunächst noch amorphes Dinatriumsalz.

Zur Analyse wurden 5 g dieses Natriumsalzes in 500 cm³ kochendem Alkohol[2]) suspendiert, mit etwa 20 cm³ 30-proz. Natronlauge versetzt und nochmals aufgekocht, wobei das Salz rasch in Lösung ging. Nach Filtration krystallisierten aus der hellgelben Lösung weisse Nädelchen, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wurden. Ausbeute 4,3 g, Smp. 352—354°.

1,425 mg Subst. gaben 0,353 mg Na_2SO_4

$C_{34}H_{24}O_4N_4Na_2$ Ber. Na 7,61 Gef. Na 7,61%

Die erwähnte gelbe Farbe der alkalischen Lösung beruht auf der Bildung einer höheren Natriumverbindung, die auch in fester Form erhalten wird, wenn man das farblose Dinatriumsalz mit stärkerer Natronlauge und Alkohol erwärmt; es entsteht ein ockergelbes Pulver, das beim Verreiben mit reinem Alkohol infolge Alkoholyse wieder in das farblose Dinatriumsalz übergeht.

Zur Darstellung des freien 1,3,4,6-Tetra-benzoylamino-benzols (XI) werden die oben erwähnten 20 g amorphes Dinatriumsalz in 250 cm³ siedendem Alkohol suspendiert, durch Zugabe von etwa 30 cm³ 30-proz. Natronlauge gelöst und sofort in eine Mischung von 400 cm³ Wasser und 30 cm³ konz. Salzsäure eingetropft. Das zunächst amorphe, freie Tetra-benzoylamino-benzol wird abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet, Ausbeute etwa 13 g. In dieser Form ist die Substanz für Umsetzungen genügend rein.

[1]) Das Filtrat ergab nach Ansäuern und Eindampfen neben Benzoesäure hellbraune Nädelchen von Benzoyl-sulfanilsäure, die nach Abtrennen der Benzoesäure als Sulfochlorid vom Smp. 176° identifiziert wurde.

[2]) Die grosse Alkoholmenge ist nur zur Erzielung schöner Krystalle erforderlich.

Durch Umkrystallisation der zuvor fein gepulverten Substanz aus der 20-fachen Menge kochenden Chinolins erhält man das reine Präparat. Die Erscheinungen beim Erhitzen sind derart, dass bei etwa 150° eine undurchsichtige, zähe Masse entsteht, die weiterhin dünnflüssig und erst nach 5 Minuten Kochen klar wird. Beim Erkalten wird sie wieder zäh, erst nach Zusatz des gleichen Volumens Alkohol können die weissen Nadeln abgesaugt werden. Sie werden weiter mit Alkohol bis zum Verschwinden des Chinolingeruches gewaschen; nach Trocknen auf dem Wasserbad erhält man 11,6 g weisse Kryställchen vom Smp. 366—367° (anschliessend Verkohlung); eingetaucht wurde in ein Bad von 340°, da sonst schon früher Zersetzung eintritt.

3,798 mg Subst. gaben 10,194 mg CO_2 und 1,692 mg H_2O
3,417 mg Subst. gaben 0,310 cm³ N_2 (23,5°, 741 mm)
$C_{34}H_{26}O_4N_4$ Ber. C 73,64 H 4,73 N 10,10%
Gef. „ 73,20 „ 4,98 „ 10,18%

b) Darstellung aus 4,6-Dinitro-m-phenylen-diamin (IX). 3 g Dinitro-m-phenylendiamin wurden in 180 cm³ Wasser suspendiert, mit einem Teelöffel alkoholfeuchtem *Raney*-Nickel versetzt und zwei Stunden bei Zimmertemperatur mit 90 Atm. Wasserstoff geschüttelt. Nach Absaugen des Katalysators wurde die klare Lösung mit 10 cm³ Benzoylchlorid versetzt und unter Rühren unter die Oberfläche 30-proz. Natronlauge bis zur Alkalität zugetropft. Dann wurde eine Stunde lang in Zwischenräumen nach Bedarf weitere Natronlauge hinzugegeben. Der von Anfang an abgeschiedene ockergelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet; Rohausbeute 4,4 g. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei Methode a) und ergab nach Reinigung und Umkrystallisieren 2,5 g weisse, filzige Nadeln vom Smp. 365—367° (Eingehen ins Bad bei 340°), anschliessend sofort Verkohlung. Der Mischsmp. lag bei 364—365°.

Verseifungsversuche. a) Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbad tritt nach einer Minute Lösung ein. Nach 4 Minuten ergab die Aufarbeitung ein Sulfat, aus dem wenigstens teilweise Diamino-chinon-diimin erhalten wurde. b) Erwärmt man mit konz. Schwefelsäure auf 50°, so tritt erst in 10 Minuten Lösung ein; nach weiteren 5 Minuten wurde gekühlt und auf Eis gegossen. Es entstand ein heller Niederschlag, der nach Umlösen aus Eisessig 8,85% Stickstoff enthielt, also weniger als das Tetra-benzoylderivat XI (10,10% N). Erwärmt man den Körper mit Benzaldehyd kurz auf 120°, so krystallisiert aus der Lösung ein neues Produkt, das aus Eisessig weisse Krystalle vom Smp. 300—305° (Zersetzung) gibt. Letztere stimmen auf die Formel $C_{34}H_{27}O_6N_3$. c) Lässt man 1 g Tetra-benzoylamino-benzol (XI) mit 8 cm³ konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur stehen und giesst nach 24 Stunden die dunkelbraune Lösung auf Eis, so entsteht ein Niederschlag, der nach Auskochen mit Alkohol und Umlösen aus heissem Eisessig eine weisse mikrokrystalline Substanz vom Stickstoffgehalt 5,06% ergibt. Daraus ist zu folgern, dass nicht Benzoylreste, sondern in hohem Betrage ganze Benzoylaminogruppen abgespalten werden. d) Wurde das Tetra-benzoylamino-benzol nach Lösung in konz. Schwefelsäure bei 100° mit Benzil versetzt, so gab die Aufarbeitung nach weiteren 15 Minuten Erwärmung auf 120° stickstofffreie rote Kryställchen vom Smp. 72—75°, die auf $C_9H_8O_2$ stimmen. Eine nähere Beschreibung und Diskussion dieser Produkte findet sich in der Diss. *R. Fischer*, Basel 1945.

lin. 2,2′-Dimethyl-di-imidazolo-benzol (XV).

20 g symmetrischer Disazofarbstoff V aus 2 Mol Diazo-sulfanilsäure und 1 Mol m-Phenylendiamin (Natriumsalz, 64-proz.) werden in 200 cm³ Wasser hydriert, wie es oben bei der Darstellung des Tetra-benzoylamino-benzols (XI, Methode a) beschrieben ist. Die Hydrierung bei 90 Atm. erfordert bei Zimmertemperatur 5 Stunden, bei 60° 15 Minuten. Das kalte wässrige Filtrat wird in 74 g Essigsäure-anhydrid gegossen und unter Rühren erwärmt. Bei 60° fällt ein weisser Niederschlag aus. Es wird schliesslich 25 Minuten lang zum Kochen erhitzt, nach Erkalten abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute 2,8 g weisse mikroskopische Nädelchen,

entsprechend 63% der Theorie. Durch Kochen der Substanz mit der 50-fachen Menge Salzsäure (1:4 verdünnt) und Neutralisation mit Ammoniak kann aus der sich allmählich rotfärbenden Lösung die Substanz (XV) als flockiger Niederschlag gewonnen werden. Sie ist nach dem Auswaschen und Trocknen analysenrein. Die Kryställchen werden zwischen 280 und 350° gelbbraun und schmelzen bei noch höherer Temperatur ohne Zersetzung. (Die angulare Verbindung[1]) schmilzt bei 210°.)

Die Substanz wurde von *R. Nietzki* und *E. Hagenbach*[2]) durch Behandeln von Dinitro-di-acetamino-benzol mit salzsaurem Zinn(II)-chlorid dargestellt; Schmelzpunkt „über der Thermometergrenze". *O. Kym* und *L. Ratner*[3]) erhielten sie durch Kochen von 2-Methyl-5,6-diamino-benzimidazol mit Eisessig und Natriumacetat mit dem Schmelzpunkt „über 300°". Entsprechend der Beschreibung in der Literatur ist unsere Substanz aus wässrigem Alkohol (nicht aus reinem Wasser oder Alkohol) umkrystallisierbar. Sie löst sich in heissen verdünnten Säuren mit hellgelber Farbe und wird durch Ammoniak gefällt.

Ferner löst sich der Körper in warmer verdünnter Natronlauge oder in heissem Alkohol bei Zusatz von etwas konz. Natronlauge. Giesst man die alkalische Lösung in verdünnte Salzsäure, so entsteht eine weisse Gallerte, ebenso beim Umlösen aus Eisessig, Pyridin oder Chinolin. Erhitzt man einige mg in konz. Schwefelsäure, so entsteht eine violette Färbung, die rasch nach gelb umschlägt. Bei Anwendung von mehr Substanz ist die Endfarbe rotbraun[4]).

Spaltung des Benzidinfarbstoffs XVII (4,6-Kupplung).

10 g Farbstoff (Natriumsalz, 70-proz.) wurden in einer Mischung von 40 cm³ Dioxan und 60 cm³ Wasser mit *Raney*-Nickel bei 100 Atm. Wasserstoffdruck bei Zimmertemperatur in 5 Stunden hydriert und das Filtrat in 80 cm³ Essigsäure-anhydrid gegossen. Nach der schon vorher beschriebenen, analogen Behandlung schied sich ein weisser Niederschlag von lin. 2,2'-Dimethyl-di-imidazolo-benzol (XV) ab, der abgesaugt und durch Digerieren mit verdünntem Ammoniak von Sulfanilsäure befreit wurde. Aus der Mutterlauge wurde ein weiterer Anteil neben Diacetyl-benzidin isoliert.

Wird die Hydrierung in reinem Wasser ausgeführt, so wird nur Sulfanilsäure abgespalten.

Spaltung des Benzidinfarbstoffs XVIII (vicinale Kupplung).

Die Hydrierung und Acetylierung erfolgte in der soeben beschriebenen Weise. Die fraktionierte Krystallisation ergab neben Sulfanilsäure und Diacetylbenzidin 1-Acetyl-2-methyl-4,5-di-acetamino-benzimidazol (XIX) in farblosen Nädelchen vom richtigen Smp. 260° [5]). Durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällung mit Ammoniak konnten wir entsprechend der Literatur die 1-ständige Acetylgruppe abspalten und das 2-Methyl-4,5-di-acetamino-benzimidazol (XX) vom Smp. 176° darstellen.

---

[1]) B. **20**, 336 (1887).

[2]) B. **20**, 336 (1887). Die Autoren erwähnen auch, dass das trockene Tetra-hydrochlorid des Tetra-amins (VII) beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in das Tetra-acetylderivat übergeht. Unsere Versuche ergänzen dies in dem Sinne, dass das freie Tetraamin in wässriger Lösung mit Essigsäure-anhydrid den doppelten Imidazolring schliesst.

[3]) B. **45**, 3251 (1913). Vgl. einen ähnlichen Körper mit nur einer Methylgruppe bei *M. A. Phillips*, Soc. **1930**, 1409. Letztere Autorin sagt u. a., dass die wässrige Lösung des Tetra-hydrochlorids des Tetra-amino-benzols mit Ammoniak und Acetanhydrid die Tetra-acetylverbindung gibt.

[4]) Der eine von uns *(R. F.)* dankt Hrn. *Bernhard Prijs*, der nach Abschluss dieser Arbeit noch das sym. Dinitro-diamino-benzol (IX) in das lin. 2,2'-Dimethyl-di-imidazolo-benzol (XV) übergeführt und in analysenreiner Form isoliert hat.

[5]) Von *R. Nietzki* und *L. Schmidt*, B. **22**, 1648 (1889), durch Erwärmen des vicinalen Tetramin-sulfats mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten.

Curriculum vitae.

Ich, Roland Fischer, von Budapest (Ungarn), wurde 1915 am 31. Juli in Budapest geboren als Sohn des Arthur Fischer, Leiter einer chemischen Handelsfirma, und seiner Ehefrau Gabriella Fischer, geborene Barta.

Nach dem Besuch des humanistischen Gymnasiums „Heiliger Emmerich" des Zisterzienser Ordens in Budapest erhielt ich im Juli 1933 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1933/34 immatrikulierte ich mich an der Chem. Ing.-Abteilung der Palatinus Josef Technischen und Wirtschaftswissenschaftlichen Universität in Budapest. In der nun folgenden Zeit befasste ich mich mit anorganischen Studien und arbeitete, neben der Beschäftigung mit den der Chemie verwandten Fächern, in den anorganischen und anorganisch-analytischen Laboratorien der Herren Professoren Dr. L. Putnoky und Dr. J. Planck, vor denen ich die anorganischen Examina bestand. Nachdem ich meiner Militärdienstpflicht Genüge geleistet hatte, setzte ich vom Sommersemester 1939 an meine Studien an der Universität Basel fort. An der Anstalt für organische Chemie beschäftigte ich mich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. P. Ruggli mit organischen Arbeiten und bestand vor ihm im Mai 1941 das organische Vorexamen.

Anschliessend wurde mir von Herrn Prof. Ruggli die vorliegende Arbeit zugeteilt, die ich unter seiner Leitung im Herbst 1944 beendete.

Während der Sommerferien meines Basler Studiums arbeitete ich in den Versuchslaboratorien der J. R. Geigy A. G., Basel, namentlich in den Abteilungen für Färberei, Druckerei, Gerberei, Gummi, Lack und Sprit, und im organisch-analytischen Laboratorium. Während meiner Studien in Budapest besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten: G. Binder-Kotrba, K. Láng, B. Lányi, J. Planck, J. Pöschl, L. Putnoky, Gy. Sándy, T. Stachó, H. Strauss, Ö. Vajda, J. Varga, A. Vendl, M. Vuk, E. Weiner, G. Zemplén. In Basel besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: A. Berger, H. Erlenmeyer, L. V. Furlan, M. Geiger-Huber, A. Hagenbach, H. Meng, T. Reichstein, H. Ritschl, E. Ruck, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, E. Schlittler, G. Senn, A. Simonius, F. Wagner.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. An dieser Stelle will ich besonders meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. Ruggli, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank aussprechen.